

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-53528

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/65	NES			
C 07 F 7/18	M			
C 08 G 18/10	NFT			
18/83	NGV			
C 08 L 83/10	LRZ			

審査請求 有 請求項の数 7 FD (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-104625
(22)出願日	平成7年(1995)4月6日
(31)優先権主張番号	224963
(32)優先日	1994年4月8日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	594035231 オーエスアイ・スペシャルティーズ・イン コーポレーテッド アメリカ合衆国コネチカット州06810- 5121ダンパリイ・オールドリツジパリイロ ード39
(72)発明者	ターミン・フエング アメリカ合衆国ニュージャージイ州07960 モリスタウン・コローエルエパンスドライ ブ22
(72)発明者	グレン・アール・マグラム アメリカ合衆国オハイオ州44805アシュラ ンド・タウンシップロード593 1318
(74)代理人	弁理士 小田島 平吉

(54)【発明の名称】アリールアミノシラン末端キャップドウレタンのシーラント

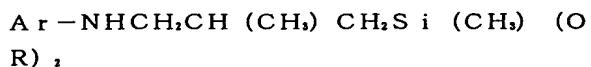
(57)【要約】

【構成】アリールアミノイソブチルシラン、例えば、3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシランおよび3-(N-フェニル)アミノイソブチルジエトキシメチルシラン、およびこれらのシランで末端キャップされた室温(湿気)硬化性ウレタンポリマーは、アリールイソブチルアミノシランを、典型的にはジイソシアネートおよびイソシアネート末端ポリオールからなる、ウレタンプレポリマーと反応させることによって製造される。

【効果】前記ポリマーから作られたシーラントは、広い範囲のプレポリマーの分子量およびNCO/OH比にわたって高い伸び率および低い弾性率を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

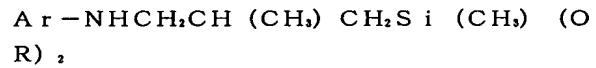


式中 Ar はアリール基でありそして R は C_1-C_6 アルキル基である、のアリールアミノイソブチルシラン化合物。

【請求項2】 イソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーを請求項1の化合物と反応させて製造されたポリマー。

【請求項3】 イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを請求項1の化合物と反応させて製造されたポリマー。

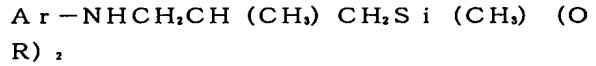
【請求項4】 イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーと、式



式中 Ar はフェニル、ナフチル、トリル、スチリル、およびそれらの混合物から成る群より選択されるアリール基であり、そして R は C_1-C_6 アルキル基である、のシランとの反応生成物からなる加硫性アリールアミノアルキルシラン末端キャップドポリウレタンポリマー。

【請求項5】 請求項4のポリマーからなりそしてさらに炭酸カルシウム充填剤および触媒からなるシーラント。

【請求項6】 イソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーおよび式



式中 Ar はアリール基でありそして R は C_1-C_6 アルキル基である、のシランを反応させることからなる加硫性アリールアミノシラン末端キャップドウレタンポリマーを製造する方法。

【請求項7】 請求項6の方法に従い製造されたアミノシラン末端キャップドウレタンポリマー、約 0.07 ~ 約 1 ミクロンの粒度を有する炭酸カルシウム充填剤、およびジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩から成る群より選択される触媒からなるシーラント。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、新規なアリールアミノイソブチルシラン、アリールアミノイソブチルシラン末端キャップドウレタンポリマー、およびそれらを使用して製造されたシーラントに関する。

【0002】過去において、ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基の一部分またはすべてを種々の有機シランで末端キャッピングすることによって、それらの性質を改良または調節するように変性されてきている。しかしながら、シラン末端キャップドウレタンは、典型的にはシーラントとして使用され、かなりの延伸および圧

縮を必要とする用途において使用するためには不十分な伸び率および柔軟性をしばしば示す。硬化したとき、改良された伸び率、改良された柔軟性、およびより低い弾性率をもつシーラントを形成する、改良され変性されたウレタンポリマーおよびこのようないポリマーを含有するシーラント組成物が要求されている。

【0003】アミノアルキルシランのいくつかの調製物は従来発表されてきているが、アリールアミノイソブチルシランの製造は従来開示されてきていない。アリール

10 アミノアルキルシランを含有する組成物およびそれらから得られたポリマーはバイレイ (Baille) およびパイク (Pike) へのカナダ国特許第 688,662 号に開示され、ここでアルキル基は $- (CH_2)_n -$ でありそして分枝鎖を含有しなかった。これらの化合物はガラス布ならびにより通常の天然および合成の繊維の染色に使用できる、シリコン含有染料の製造における中間体として有用であると開示された。

【0004】米国特許第 2,971,864 号において、スペイラー (Spieker) はアミノアルキルシラ

20 ンおよびそれらでガラスを染色する方法を開示した。オルガノ基が 6 : 1 より小さい炭素 / 窒素比を有する 1 倍のポリアミノ炭化水素基である、ある数のトリアルコキシモノオルガノシランが開示されており、これらは 3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]イソブチルトリメトキシシラン、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH(C_2H_5)CH_2Si(OCH_3)_2$ を含む。パイク (Pike) およびモアハウス (Morehouse) は、米

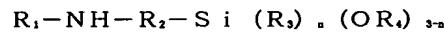
30 国特許第 3,033,815 号において、繊維材料、とくに熱硬化性樹脂と組み合わせて使用されるガラス繊維材料のためのサイズ剤として有用である、同様な構造の 3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]イソブチルジエトキシメチルシランを開示した。米国特許第 3,046,295 号において、リサンケ (Lisanke) およびバイレイ (Baille) は、ガラス布積層体の製造において使用されるガラス布のためのサイズ剤として有用であるとして開示された他の化合物の中で 3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]イソブチルトリエトキシシランの製造を開示した。リサンケ (Lisanke) およびパイク (Pike) は、ドイツ国特許第 1,40

40 152,095 号において、強化用ガラスおよびガラス繊維の染色における顔料結合剤中に使用するための 3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]イソブチルトリエトキシシランの製造を開示した。

【0005】前述したように、ウレタンプレポリマーは種々のオルガノシランでイソシアネート基の一部分またはすべてを末端キャッピングして、イソシアネートを最小に示すか、あるいはまったく示さないシラン末端キャップドウレタンを生成するように、それらの官能性を調節するように変性されてきている。例えば、ブロード (Brode) およびコンテ (Conte) への米国特

許第3, 632, 557号において、第一および第二脂肪族アミノシランでポリウレタンプレポリマーを完全に末端キャッピングして、室温硬化性のシリコン末端ポリマーを製造することが開示された。米国特許第3, 979, 344号において、ブリアント(Bryant)およびウェイス(Weiss)は、少量の3-(N-2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランを加硫性シリコン末端ポリウレタンポリマーと配合して、金属およびガラスのプライマー組成物において有用な、改良された硬化速度を有する、室温硬化性シリコン末端シラント組成物を製造することを開示した。ブリアント(Bryant)らは、米国特許第4, 222, 925号において、高い強度の強化用カーボンブラック充填剤、および、必要に応じて湿気硬化性触媒、例えば、ジブチル錫ジアセテートを添加して、米国特許第3, 979, 344号に記載されているものと同一の組成物を開示した。

【0006】バーガー(Berger)らへの米国特許第4, 374, 237号において、2つのトリアルコキシシラン基を有する第二アミン含有シランモノマーと反応した末端イソシアネート基の少なくとも一部分を有する、硬化性イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーが開示された;これらの化合物は増強された湿式接着を有するシーラント組成物において有用であるとして開示された。ヒューバー(Huber)ら、米国特許第4, 474, 933号において、式



ここで $R_1=H$ またはアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、または部分- $R_2-Si(R_3)_2(O R_4)_n$; $R_2=C_1-C_6$ アルキレン; $R_3=$ メチルまたはエチル; $R_4=$ アルキルまたは5個までの炭素原子を有するアルコキシアルキレン;そして $n=0, 1$ または2、のシランで部分的に末端キャップされたヒドロキシル基を含有する流動性ポリマーから作られた架橋性ウレタン樹脂混合物を液体状態で室温または適度に上昇した温度において加工し、塗被として適用し、次いで架橋により実質的により高いコンシステンシーの状態に転化し、こうして有機溶剤の使用を最小とすることができると開示した。

【0007】他のシリコン末端キャップドウレタンプレポリマーおよびシーラントは次の特許に開示された:セイター(Seiter)への米国特許第3, 627, 722号は、-Si(OR)₃ (式中Rは低級アルキルである)で末端ブロックされた末端イソシアネート基を有意な百分率で、好ましくは100%より小さい比率で含有するポリウレタンのシーラント、例えば、アルキルアミノアルキルトリアルコキシシラン、メルカプトアルキルトリアルコキシシラン、およびアリールアミノアルキルトリアルコキシシランを開示した;バロン(Baron)およびターコ(Turk)への米国特許第4, 0

67, 844号は、NCO末端の一部分がある種のアミノシランと(またはメルカプトシランとモノエポキシドとの反応の残留物と、あるいはエポキシシランと第二アミンとの反応の残留物と)反応した、硬化性ポリウレタンポリマーを開示した;リズク(Rizk)らへの米国特許第4, 345, 053号は、末端活性水素原子を有するポリウレタンプレポリマーと末端イソシアネート基およびシリコンに結合した少なくとも1つの加水分解可能なアルコキシ基を有するイソシアナトオルガノシランとの反応により製造された湿気硬化性シリコン末端ポリマーを開示した;そしてリズク(Rizk)およびヒシェ(Hsieh)への米国特許第4, 625, 012号は、末端イソシアネート基を有しあつシリコンに結合した少なくとも1つの加水分解可能なアルコキシ基をもつシラン基を有する、シラノ基が連鎖に対してペンドントであることができる、湿気硬化性ポリウレタンポリマーを開示した。

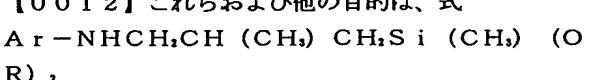
【0008】シラン末端キャップドウレタンのシーラントは、かなりの延伸および圧縮を必要とする用途において有用であるためには不十分な伸び率および柔軟性をしばしば示す。これらの問題を克服するために、ポール(Pohl)およびオステルホルツ(Osterholz)への米国特許第4, 645, 816号は、1つのジアルコキシシラン基および少なくとも1つの活性水素をもつオルガノ官能性基を有するシランモノマーと反応した末端イソシアネート基を有する、室温、湿気硬化性、シラン末端ポリウレタンポリマーを開示した。これらのポリマーを架橋して、改良された伸び率および柔軟性をもつエラストマーのポリマーを製造した。

【0009】よりすぐれた伸び率、弾性、および柔軟性を示す、シラン末端キャップドウレタンのシーラントを得ることは有用であろう。

【0010】本発明の目的は、シラン末端キャップド、とくにシラン末端ウレタンポリマーの新規なクラスを提供することである。

【0011】本発明の他のかついつそう特定の目的は、改良された伸び率、改良された柔軟性、およびより低い弾性率を示す、シランで末端キャップされた、室温硬化性ウレタンポリマーおよびこのようないポリマーを含有するシーラント組成物を提供することである。

【0012】これらおよび他の目的は、式



式中Arはアリール基、例えば、フェニル、ナフチル、トリル、スチリル、およびそれらの混合物であり、そしてRはC₁-C₆、好ましくはC₁-C₄アルキル基である、の新規なアリールアミノイソブチルシラン化合物を提供する本発明により達成される。ある好ましい態様において、Ar基はフェニルであり、そしてR基はメチルまたはエチル基である。シランの例は次のものを包含す

るが、これらに限定されない：N-フェニルアミノイソブチルジメトキシメチルシランおよびN-フェニルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン。

【0013】加硫性アリールアミノアルキルシラン末端キャップドポリウレタンポリマーは、イソシアネート含有ポリウレタンプレポリマー（ペンドントおよび／または末端のイソシアネート基を有する）を新規なアリールアミノイソブチルシラン化合物と反応させることによって製造される。プレポリマーは、有機ジーやまたはポリイソシアネートをポリオールまたはポリオールの組み合わせと触媒の存在下に反応させることによって製造される。典型的には、イソシアネートは、ジイソシアネート、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを1つの態様において使用する。

【0014】トリイソシアネート、例えば、商標Desmodur N[®]（マイルス・インコーポレーテッド（Miles, Inc.）から入手した）で販売されている3モルのヘキサメチレンジイソシアネートおよび1モルの水との3官能性反応生成物を、また、混入することができる。例えば、1つの態様において、約191の当量、約22%のNCO含量、および20°Cにおいて8, 000～15, 000 MPaの粘度を有するDesmodur N[®]-100を使用する。他の態様において、Desmodur N[®]-75（約255の当量、約16.5%のNCO含量、および20°Cにおいて100～250 MPaの粘度を有する）、Desmodur N[®]-3200（約181の当量、約23.1%のNCO含量、および20°Cにおいて2, 000～3, 500 MPaの粘度を有する）、Desmodur N[®]-3300（約195の当量、約21.5%のNCO含量、および20°Cにおいて3, 000～7, 000 MPaの粘度を有する）およびDesmodur N[®]-3390（約216の当量、約19.4%のNCO含量、および20°Cにおいて500～1, 500 MPaの粘度を有する）、またはそれらの混合物を使用する。

【0015】ポリオールの例は、ポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、およびポリカプロラクトントリオール（好ましくは500～6000の分子量を有する）を包含する；約1000～2000の当量を有するポリプロピレングリコールをある態様において使用する。反応のための触媒は、例えば、ジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩を包含する；ジブチル錫ジラウレートを1つの態様において使用する。

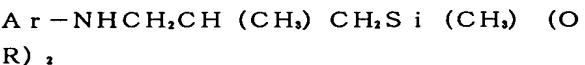
【0016】この分野において知られているように添加の順序および化学量論を変化させることによって、ペ

ダントイソシアネート基、末端イソシアネート基、またはペンドントおよび末端の両者のイソシアネート基をもつプレポリマーを製造することができる。例えば、トリオールを過剰のイソシアネートと反応させてトリイソシアネートを生成することができる。このトリイソシアネートを反応混合物の中に混入してペンドントイソシアネート基を得ることができる。こうして、ここにおいて使用するとき、用語「末端キャップド」ポリマーはイソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーをシランと反応させることによって製造されたものを包含し、そしてイソシアネート基はペンドント、末端、またはそれらの混合物であることができる。イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーをある態様において使用する。

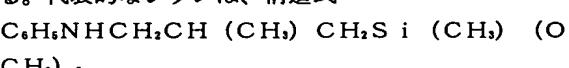
【0017】改良された伸び率、改良された柔軟性およびより低い弾性率を示すシーラントは、アリールアミノシラン末端キャップドウレタンポリマーを充填剤、例えば、炭酸カルシウム、粘土、タルク、またはヒュームドシリカおよび触媒を混合および加熱することによって製造される。典型的な炭酸カルシウム充填剤は約0.05～約10ミクロンの粒度を有する；約0.07～約1ミクロンの粒度はある態様において使用される。好ましい触媒は、前述のもの、すなわち、ジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩である。ジブチル錫ジラウレートを1つの態様において使用する。

【0018】また、加硫性アリールアミノシラン末端キャップドウレタンポリマーを製造する方法を開示する。

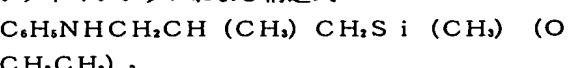
【0019】本発明は、ジアルコキシアリールアミノイソブチルシラン末端キャップドウレタンポリマーおよびそれらを使用して製造されたシーラントは、改良された伸び率および柔軟性ならびにより低い弾性率を示し、そして普通のアミノシラン末端キャップドウレタンポリマーを使用して製造したシーラントより速く硬化する。本発明のシランは、式



式中Arはアリール基、例えば、フェニル、ナフチル、トリル、スチリルなど、およびそれらの混合物であり、そしてRはC₁-C₆、好ましくはC₁-C₄アルキル基である、の新規なアリールアミノイソブチルシランである。代表的なシランは、構造式



を有する3-(N-フェニル)アミノイソブチルメチルジメトキシシランおよび構造式



を有する3-(N-フェニル)アミノイソブチルメチルジエトキシシランである。これらの新規なシランは、3-クロロイソブチルメチルジアルコキシシランをアリ-

ルアミンと高温において反応させることによって製造される。合成の例は後述する。

【0020】「アリール基」は、芳香族化合物、すなわち、1または2以上の不飽和炭素環を有するアレンから水素原子を除去することによって得られる基を意味する。本発明の実施において有用な典型的なアリール基は、6(ベンゼンに基づく)または10(ナフタレンに基づく)個の炭素原子の芳香族主鎖を有する。アリールの例は、フェニル、ナフチル、トリル、スチリルおよびそれらの混合物である。フェニル基はある態様において好ましい。

【0021】加硫性アリールアミノアルキルシラン末端キャップドポリウレタンプレポリマーは、イソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーを本発明の新規なアリールアミノシランとさせることによって製造される。イソシアネート基は、ペンドント、末端、またはペンドントおよび末端の組み合わせであることができる。

【0022】プレポリマーの典型的な平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により決定して、約 $1.0 \sim 5.0 \times 10^4$ の間で変化する。典型的な平均分子量は約 $0.5 \sim 4.5 \times 10^4$ の間で変化する; こうして、平均分子量/分子数の典型的な比は約 $1.05 \sim 1.10$ の間で変化する。

【0023】本発明において有用なイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーは、過剰の有機ジーやまたはポリイソシアネートをポリオールまたはポリオールの組み合わせと少量の触媒の存在下に反応させることによって製造される。反応温度は典型的には $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲である; 反応時間は約~4時間である。製造の例は次の節に記載されている。

【0024】イソシアネート-ペンドント材料は、リズク(Rizk)およびヒシエ(Hsieh)(上に引用した)に記載されているトリイソシアネートの組み込みにより製造することができる。

【0025】適当な有機ジーや多官能性イソシアネートは、ジイソシアネート、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートチル、Desmodur N[®]トリイソシアネートなど、およびそれらの混合物を包含する。本発明において使用する好ましいイソシアネート官能性モノマーは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0026】本発明のイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの製造において、1または2以上のジオールおよびトリオールを有機ジイソシアネートとの反応において使用することができる。このようなポリオールは、2またはそれ以上のヒドロキシルを有し、一般に約 $250 \sim 12,000$ 、より狭くは約 $500 \sim 6000$

の間の分子量を有し、そしてポリエーテルまたはポリエステルポリオールであることができる。適当なポリオールは、ポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、およびポリカプロラクトントリオールなどを包含する。本発明において使用する好ましいポリオールは、約 $500 \sim 4000$ 、より狭くは約 $1000 \sim 2000$ の間の当量をもつポリプロピレングリコールである。

10 【0027】前述のポリウレタンプレポリマーの製造において使用する適当な触媒は、ジアルキル錫ジカルボキレート、例えば、ジブチル錫ジラウレートおよびジブチル錫ジアセテート、第三アミン、カルボン酸の第一錫塩、例えば、オクタン酸第一錫および酢酸第一錫などである。本発明において使用する好ましい触媒はジブチル錫ジラウレートである。

【0028】本発明において有用なイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを製造するために、ヒドロキシル(-OH)当量(基)に関して少なくともわずかに20モル過剰の-NCO当量(基)を使用して、ポリマー鎖をイソシアネート基で停止する。NCO/OHの好ましいモル比は、ポリオールの選択に依存して約 $1.2 \sim 4.0$ である。約 $1.4 \sim 2.0$ のモル比をある態様において使用する。ポリオールの当量は典型的には約 $500 \sim 6000$ の間で変化する。

【0029】本発明の加硫性アリールアミノイソブチルシラン末端キャップドウレタンポリマーは、1種または2種以上のアリールアミノイソブチルシランを1種または2種以上のイソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーと前述したように反応させることによって製造される。過剰、典型的には約 $5\% \sim 25\%$ 、好ましくは約 $5\% \sim 10\%$ 過剰のシラン材料を使用して、プレポリマー上のすべてのイソシアネート基および残留する遊離イソシアネートモノマーの完全な反応を保証する。好ましくは、5%より少ない、より好ましくは1%より少ない、なおより好ましくは本質的に0%の未反応のイソシアネート基が存在すべきである。

【0030】反応は好ましくは湿気の不存在下にかつ約 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度において少量の触媒を使用して実施する。この反応はイソシアネート分析がゼロ濃度を示すとき完結する。シラン-ペンドント材料はイソシアネートペンドントプレポリマーから製造するか、あるいは少なくとも1つのシラン構造を有する安定な前もって反応させたジイソシアネートの混入により製造することができる。本発明の利点は、シリル化ウレタンが容易に製造されそしてシランとイソシアネートとの間のコントロールされた一定の反応を示すことである。

【0031】シラン末端キャップドポリウレタンポリマー、充填剤、例えば、粘土、タルク、ヒュームドシリカ、または炭酸カルシウム、および反応を加速しようと

する場合、1種または2種以上の触媒からなるシーラントを製造する。典型的には、シーラントはシラン末端キヤップドポリウレタンポリマー、非反応性充填剤、例えば、炭酸カルシウムおよび触媒を混合しそして、例えば、モルテン・プラニマックス (Molteni Plani max) G I I[®]ミキサー中で約40～60℃に約60～90分間加熱することによって製造される。

【0032】本発明において有用な適当な炭酸カルシウム充填剤は、種々の異なる粒度で処理されているか、あるいは非処理であることができる。好ましい炭酸カルシウム充填剤は、約0.05～10ミクロンの粒度の処理された材料である。ある態様において、約0.07ミクロン～1ミクロンの大きさを有する充填剤を使用する。充填剤はポリマーの100部につき100部までを構成することができる。

【0033】適当な触媒はポリウレタンプレポリマーの製造について前述の触媒と同一である。触媒の使用量はポリマーの100部につき約0.1～3部である。遅い速度の硬化を望む場合、触媒を使用しない。

【0034】混合後、シーラントは典型的には約23℃、50%の湿度において7日間そして37℃、95%の湿度においてさらに7日間硬化される。次いで、引張り、引裂き、および伸びの試験により、アメリカン・ソサイアティ・フォー・テスティング・アンド・マテリアルズ (American Society for Testing and Materials) (A.S.T.M.) の方法D 412およびD 624を使用して、硬化したシーラントの物理的性質を決定する。

【0035】本発明の加硫性ポリマーは、建築、自動車のシーム、自動車の風防、または衛生シーラントのためのシールの用途に有用である。本発明の硬化したポリマーは単独で、あるいはプライマーの助けにより広範な種類の支持体、例えば、コンクリート、ガラス、木材、アルミニウム、鋼、プラスチック、紙、塗装した表面、リン酸処理した金属、亜鉛めっきした金属、セラミックなどに強く接着し、こうしてコンクリート、ガラス、またはアルミニウムのためにことに適する。

【0036】本発明の硬化したポリマーは、前述の米国特許第4,645,816号に記載されているジアルコキシシランを包含する、伝統的なアミノシラン末端ウレタンポリマーと比較したとき、ある数の望ましい性質、例えば、改良された伸び率および柔軟性、より低い弾性率、改良された弾性回復 (ヒステリシス)、およびより速い硬化を示す。

【0037】本発明のポリマーを使用して製造されたシーラントは、5サイクルの延伸および圧縮後、少なくとも80%の回復を示すことができるということが本発明の利点である。ある態様において、A.S.T.M. 方法D 412を使用して少なくとも約800%～1000%の伸び率および約20%～40%の100%モジュラ

スが得られる。(比較試験は以後の実施例に記載されている。) 改良された伸び率およびより低い弾性率は、例えば、接合部の膨張および圧縮の間の支持体の界面におけるシーラントへの応力を有意に減少し、シーラントの接着破壊を最小とすることができます。

【0038】

【実施例】以下の実施例は本発明をさらに例示および説明することを目的とし、そしていかなる面においても限定的に解釈すべきではない。特記しない限り、すべての部および百分率は、示した加工の段階における成分の重量に基づく。

【0039】実施例1

この実施例において、本発明のアリールアミノシランおよびポリウレタンプレポリマーを製造する。

【0040】3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシランを合成するために、まず塩化メタリルをジクロロメチルシランで白金を触媒としてヒドロシラン化し、次いで生ずる3-クロロ-2-メチルプロピルジクロロメチルシランをメタノールと反応させることによって、3-クロロ-2-メチルプロピルジメトキシシラン (3-クロロイソブチルジメトキシメチルシラン) を製造する。

【0041】加熱マントル、機械的搅拌機、滴下漏斗、温度計および蒸留ヘッドを装備しつつ窒素で保護された、1リットルのフラスコの中に、196.5g (1.0モル) の3-クロロ-2-メチルプロピルジメトキシメチルシラン、232.8g (2.5モル) のアニリンおよび0.17g のホウ水素化ナトリウムを添加する。この混合物を搅拌しながら170℃に加熱し、そして1時間維持する。この時点において、滴下漏斗から、加熱された反応混合物に216.0g (1.0モル) の25%のナトリウムメトキシド/メタノール溶液を5時間かけて滴々添加し、その間メタノールを蒸留ヘッドを経て大気圧において除去する。反応混合物を50℃に冷却し、ヘキサンで希釈し、そして濾過して塩化ナトリウムを除去する。生ずる生成物の溶液を真空蒸留して、156.7g (0.62モル、62%の収率、1トルにおける沸点160℃) の3-(N-フェニルアミノ)-2-メチルジメトキシメチルシランを製造する。

【0042】50gの3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシラン、0.5gのナトリウムメトキシド (メタノール中の25%の溶液として)、および100mlのエタノールを250mlのフラスコに添加することによって、3-(N-フェニル)アミノイソブチルジエトキシメチルシランを製造する。この溶液を搅拌しながら加熱し、そして過剰のエタノールを混合物から蒸留する。この方法をさらに2回反復する。この混合物を真空蒸留して42gの生成物を製造し、核磁気共鳴吸収分析により3-(N-フェニル)アミノイソブチルジエトキシメチルシランであると確認される。

11

【0043】次にイソシアネートプレポリマーを製造する。機械的攪拌機、加熱マントル、温度計、冷却器、および乾燥窒素入口を装備した500mlの反応器に、28gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)および320.8gの4000の平均分子量(モルNCO/OH=1.5)をもつポリプロピレンジコール(PPG)を供給した。反応がまを攪拌しながら50℃に約30分間加熱して、MDIの溶融を確実にする。次いで1滴(0.05g)のジブチル錫ジラウレートを反応がまに添加する。反応混合物を80~90℃に約3時間加熱し、次いで室温に冷却してNCO末端ポリウレタンプレポリマーを製造する。そのように形成したプレポリマーの小さい試料を取り出し、そしてメチルエチルケトン中のジブチルアミンの標準化溶液を使用してNCO%について滴定する。NCO含量はこの滴定法を使用して0.7~0.9モル%であることが分かった。

【0044】実施例2

この実施例は本発明のシラン末端キャップドポリウレタンポリマーおよびシーラントの製造、および他のシーラントとのシーラントの性質の比較を例示する。上の実施例1のNCO末端ポリウレタンプレポリマーに、攪拌しながら、500mlの反応器中において17.5gの3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシラン(実施例1)を添加する。反応混合物を90℃に3時間加熱し、次いで冷却してシラン末端ポリウレタンポリマーを製造する。NCO含量は滴定により0.0%であると決定される。

【0045】本発明のシーラント組成物を製造するために、そのように形成した100部のシラン末端ポリウレタンポリマーおよび30部の炭酸カルシウムを1パイン*

12

*トのモルテニ・プラニマックス(Molteni Planimax) GI 1バターフライ・ミキサーに供給する。この混合物を55℃に窒素ガスで約1時間加熱し、次いで1部のジブチル錫ジラウレートを混合物に添加し、次いでさらに15分間混合する。次いでミキサーを<5mmHgの圧力に約10分間排気する。下にXと表示するシーラントが得られる。

【0046】比較試験のために、末端キャップドウレタンのシーラントA、B、C、D、E、F、およびGを製造する。前述したのと同一の製造を使用するが、ただし試料Aにおいて3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシランの代わりに3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランを使用する；試料Bにおいて3-アミノプロピルトリメトキシシランを使用する；試料Cにおいて3-アミノプロピルジメトキシメチルシランを使用する；試料Dにおいて3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを使用する；試料Eにおいて3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランを使用する；試料Fにおいて3-[N-(n-ブチル)]アミノプロピルトリメトキシシランを使用する；そして試料Gにおいて3-(N-シクロヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシランを使用する。

【0047】次いで、これらの試料の性能特性を本発明のシーラントが示すものと比較する。A. S. T. M. 方法D 412を使用して、各試料について、引張応力、伸び率、および100%モジュラスを測定する。上で製造した本発明のシラン末端キャップドポリウレタン(試料X)および比較試料A、B、C、D、E、F、およびGの物理的性質の結果を表Iに要約する。

【0048】

【表1】

表I

試料	引張応力psi	伸び率%	100%モジュラス
X	270	1,100	20
A	400	590	64
B	270	390	60
C	290	550	45
D	290	580	46
E	180	300	60
F	210	300	70
G	390	350	90

【0049】上の表に記載するデータが明瞭に示すように、本発明の3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシラン末端ポリウレタンポリマーを含有する硬化したシーラント組成物(試料X)は、他のアミノーおよびメルカプト-含有シラン(試料A~G)より

※もすぐれた弾性および柔軟性ならびにより高い伸び率を与える。3-(N-フェニル)アミノイソブチルシランに基づくシーラントは、上に引用した米国特許第4,455,816号に記載されている3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン(試料C)を包含する、他のシ-

ラントに比較して、伸び率および低いモジュラスにおいてよりすぐれた性能を示す。

【0050】実施例3

この実施例は本発明の他のアリールアミノシラン末端キャップドウレタンのシーラント（下にYと表示する）および他の比較シーラント（下にHと表示する）の製造を例示する。さらに比較試験をまた実施する。

【0051】実施例1に記載するイソシアネートプレポリマーを製造する手順に従い、30gの4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)および25.0gの平均分子量4000(モルNCO/OH=2.0)をもつポリプロピレングリコール(PPG)を使用する。反応がまを搅拌しながら50℃に約30分間加熱して、MDIの溶融を確実にする。次いで1滴(0.005g)のジブチル錫ジラウレートを反応がまに添加する。反応混合物を80~90℃に約3時間加熱し、次いで室温に冷却してNCO末端ポリウレタンプレポリマーを製造する。そのように形成したプレポリマーの小さい試料を取り出し、そしてメチルエチルケトン中のジブチルアミンの標準化溶液を使用してNCO%について滴定する。NCO含量はこの滴定法を使用して約1.5モル%である。

【0052】このNCO末端ポリウレタンプレポリマーに、搅拌しながら、500mlの反応器中において2

* 8. 6gの3-(N-フェニル)アミノイソブチルジメトキシメチルシランを添加する。反応混合物を90℃に3時間加熱し、次いで冷却してシラン末端ポリウレタンポリマーを製造する。NCO含量は滴定により0.0%であると決定される。

【0053】シーラント組成物を製造するために、そのように形成した100部のシラン末端ポリウレタンポリマーおよび30部の炭酸カルシウムを1パイントのモルテン・プランマックス(Molteni Planim 10 ax) GIIバターフライ・ミキサーに供給する。この混合物を55℃に窒素ガスで約1時間加熱し、次いで1部のジブチル錫ジラウレートを混合物に添加し、次いでさらに15分間添加する。次いでミキサーを<5mm Hgの圧力に約10分間排気してシーラントYを得る。

【0054】次いで同一手順を使用して、18.6gの3-アミノプロピルジメトキシメチルシランを同一のNCO末端ポリウレタンプレポリマーに添加して、比較シーラントHを製造する。

【0055】試料CおよびHに対して比較して、シラン20末端キャップドウレタンのシーラントXおよびYの物理的性質の結果を表IIに記載する。

【0056】

【表2】

表II

試料	モル NCO/OH	粘度 cps	引張強さ psi	伸び率 %	100% モジュラス
Y	2	50,000	340	850	40
X	1.5	150,000	210	1,100	30
H	2	50,000	400	300	60
C	1.5	150,000	290	550	45

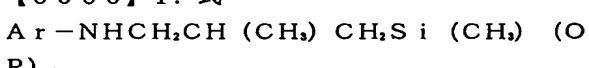
【0057】表IIはNCO/OHの関数としてシーラントの性質を示す。NCO/OHが増加するとき、シランに基づくウレタンポリマーの粘度は減少する。一般に、NCO/OHがより高くなるほど、伸び率はより低くなる。試料Yは試料Xに比較して、異なるプレポリマー(モルNCO/OH=1.5ではなく2.0を有する)を使用するために、多少より低い伸び率およびより高い引張強さを示す。しかしながら、比較試料H(Yの製造に使用したのと同一のプレポリマーを使用して製造した)は、試料Yに比較して劣った(より低い)伸び率を示す。前述の試料Cは、比較試料Hよりも多い伸び率を示すが、モルNCO/OH=1.5を有するプレポリマーを使用するときでさえ、試料Yよりなお劣っている。

【0058】上の説明は本発明の実施方法を当業者に教示することを目的としており、そしてこの説明を読んだとき専門家にとって明らかとなるであろう明らかな変更

※および変化のすべてを詳述することを意図しない。しかしながら、すべてのこのような明らかな変更および変化は特許請求の範囲に規定される本発明の範囲内に含まれることを意図する。特許請求の範囲は、関連する文脈が反対のことを示さないかぎり、その内で意図する目的を満足するために有効である特許請求する要素および任意の配置または順序の工程を包含することを意味する。

【0059】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0060】1.式



式中Arはアリール基でありそしてRはC₁-C₆アルキル基である、のアリールアミノイソブチルシラン化合物。

【0061】2. Ar基がフェニル、ナフチル、トリル、スチリル、およびそれらの混合物から成る群より選

択される上記第一項記載の化合物。

【0062】3. Ar基がフェニル基である上記第2項記載の化合物。

【0063】4. R基がC₁-C₄アルキル基である上記第1項記載の化合物。

【0064】5. R基がメチル基およびエチル基から成る群より選択される上記第3項記載の化合物。

【0065】6. イソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーを上記第1項記載の化合物と反応させて製造されたポリマー。

【0066】7. イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを上記第1項記載の化合物と反応させて製造されたポリマー。

【0067】8. 有機ジーやまたはポリーアイソシアネートをポリオールまたはポリオールの組み合わせと触媒の存在下に反応させることによって、プレポリマーを製造する上記第6項記載のポリマー。

【0068】9. イソシアネートがジイソシアネートであり、そしてポリオールが約500～12,000の分子量を有する上記第8項記載のポリマー。

【0069】10. イソシアネートが2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートから成る群より選択される上記第9項記載のポリマー。

【0070】11. イソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである上記第10項記載のポリマー。

【0071】12. ポリオールがポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、およびポリカプロラクトントリオールから成る群より選択される上記第9項記載のポリマー。

【0072】13. ポリオールが約250～6000の当量を有するポリプロピレングリコールである上記第1項記載のポリマー。

【0073】14. 有機トリイソシアネートをポリオールまたはポリオールの組み合わせと触媒の存在下に反応させることによって、プレポリマーを製造する上記第8項記載のポリマー。

【0074】15. トリイソシアネートが3モルのヘキサメチレンジイソシアネートと1モルの水との反応生成物である上記第14項記載の方法。

【0075】16. 触媒がジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩から成る群より選択される上記第9項記載のポリマー。

【0076】17. 触媒がジブチル錫ジラウレートである上記第16項記載のポリマー。

【0077】18. イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーおよび式

レポリマーと、式

$Ar-NHCH_2CH(CH_3)CH_2Si(CH_3)(OR)_2$

式中Arはフェニル、ナフチル、トリル、スチリル、およびそれらの混合物から成る群より選択されるアリール基であり、そしてRはC₁-C₄アルキル基である、のシランとの反応生成物からなる加硫性アリールアミノアルキルシラン末端キャップドポリウレタンポリマー。

【0078】19. Ar基がフェニル基であり、そして10 R基がC₁-C₄アルキル基である上記第18項記載のポリマー。

【0079】20. シランがN-フェニルアミノイソブチルジメトキシメチルシランおよびN-フェニルアミノイソブチルメチルジエトキシシランから成る群より選択される上記第18項記載のポリマー。

【0080】21. 有機ジイソシアネートを約500～12,000の分子量を有するポリオールまたはポリオールの組み合わせと反応させることによって、プレポリマーを製造する上記第18項記載のポリマー。

【0081】22. イソシアネートが2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートから成る群より選択され、ポリオールがポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、およびポリカプロラクトントリオールから成る群より選択され、そして触媒がジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、

30 およびカルボン酸の第一錫塩から成る群より選択される上記第21項記載のポリマー。

【0082】23. イソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、ポリオールが約250～6000の当量を有するポリプロピレングリコールであり、そして触媒がジブチル錫ジラウレートである上記第22項記載のポリマー。

【0083】24. 上記第18項記載のポリマーからなりりしてさらに炭酸カルシウム充填剤および触媒からなるシーラント。

40 【0084】25. 炭酸カルシウム充填剤が約0.05～約10ミクロンの粒度を有する上記第24項記載のシーラント。

【0085】26. 触媒がジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩から成る群より選択される上記第24項記載のポリマー。

【0086】27. 触媒がジブチル錫ジラウレートである上記第26項記載のポリマー。

【0087】28. イソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーおよび式

50 $Ar-NHCH_2CH(CH_3)CH_2Si(CH_3)(OR)_2$

R) :

式中A_rはアリール基でありそしてRはC₁—C₆アルキル基である、のシランを反応させることからなる加硫性アリールアミノシラン末端キャップドウレタンポリマーを製造する方法。

【0088】29. A_r基がフェニル、ナフチル、トリル、スチリル、およびそれらの混合物から成る群より選択され、そしてR基がC₁—C₆アルキル基である上記第28項記載の方法。

【0089】30. 有機ジイソシアネートを約500～12,000の分子量を有するポリオールまたはポリオールの組み合わせと反応させることによって、プレポリマーを製造する上記第29項記載のポリマー。

【0090】31. イソシアネートが2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートから成る群より選択 *

* され、ポリオールがポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、およびポリカプロラクトントリオールから成る群より選択され、そして触媒がジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩から成る群より選択される上記第30項記載のポリマー。

【0091】32. イソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、ポリオールが約210～50～6000の当量を有するポリプロピレンジオールであり、そして触媒がジブチル錫ジラウレートである上記第31項記載のポリマー。

【0092】33. 上記第28項記載の方法に従い製造されたアミノシラン末端キャップドウレタンポリマー、約0.07～約1ミクロンの粒度を有する炭酸カルシウム充填剤、およびジアルキル錫ジカルボキレート、第三アミン、およびカルボン酸の第一錫塩から成る群より選択される触媒からなるシーラント。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. *

C 09 K 3/10

識別記号 庁内整理番号

D

F I

技術表示箇所